

JP 10-316428

published on December 2, 1998

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316428

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	B
C 3 0 B 1/02		C 3 0 B 1/02	
29/62		29/62	F
// C 0 8 K 3/20		C 0 8 K 3/20	
7/08		7/08	
審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-140841

(22) 出願日 平成9年(1997)5月14日

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 小川 博

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(72) 発明者 高橋 滋男

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(72) 発明者 住友 茂

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(74) 代理人 弁理士 田村 巖

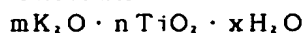
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細ウィスカー及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 平均繊維長や平均繊維径が小さいだけでなく、その組成が単一相からなり、しかも繊維長及び繊維径のバラツキが殆どない、ほぼ均一な微細ウィスカーを提供する。

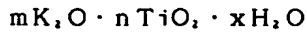
【解決手段】 一般式



[式中、mは0又は1を示し、nは1、4、6又は8を示す。xは0又は1～10の整数を示す。但し、mが0の時nは1を示し、mが1の時nは4、6又は8を示す。]で表される、単一組成からなり、平均繊維長5 $\mu$ m以下、平均繊維径0.3 $\mu$ m以下且つアスペクト比10以上である微細ウィスカー。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式



〔式中、mは0又は1を示し、nは1、4、6又は8を示す。xは0又は1～10の整数を示す。但し、mが0の時nは1を示し、mが1の時nは4、6又は8を示す。〕で表される、単一組成からなり、平均繊維長5  $\mu$ m以下、平均繊維径0.3  $\mu$ m以下且つアスペクト比10以上である微細ウィスカー。

【請求項2】 mが1、nが4、6又は8である請求項1記載の微細ウィスカー。

【請求項3】 加熱により二酸化チタンを生成するチタン化合物、加熱により酸化カリウムを生成するカリウム化合物、ハロゲン化カリウム並びに、金属酸化物及び加熱により金属酸化物を生成する金属含有化合物〔但し、前記金属はMg、Al、Si、Fe、Ni及びMnから選ばれる少なくとも1種である。〕から選ばれる少なくとも1種を混合し、870～970℃で焼成することを特徴とする、式 $K_2O \cdot 4TiO_2 \cdot xH_2O$ 〔式中xは上記に同じ。〕で表される、単一組成からなり、平均繊維長5  $\mu$ m以下、平均繊維径0.3  $\mu$ m以下且つアスペクト比が10以上である微細ウィスカーの製造法。

【請求項4】 請求項3で得られる微細ウィスカーを脱カリウム処理及び焼成することを特徴とする、式： $mK_2O \cdot n'TiO_2 \cdot xH_2O$ 〔式中、m及びxは上記に同じ。n'は1、6又は8を示す。但し、mが0の時n'は1を示し、mが1の時n'は6又は8を示す。〕で表される、単一組成からなり、平均繊維長5  $\mu$ m以下、平均繊維径0.3  $\mu$ m以下且つアスペクト比が10以上である微細ウィスカーの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細ウィスカー及びその製造法に関する。より詳しくは、本発明は、平均繊維長が5  $\mu$ m以下、平均繊維径0.3  $\mu$ m以下且つアスペクト比が10以上である微細なチタン酸カリウムウィスカー及び二酸化チタンウィスカー、並びにこれらの製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタン酸カリウムウィスカーは、一般式 $K_2O \cdot aTiO_2 \cdot xH_2O$ 〔式中、aは1～10の整数を示し、xは0又は1～10の整数を示す。〕で表される組成を有する無機質ウィスカーである。前記一般式においてa=6である6チタン酸カリウムウィスカー及びa=8である8チタン酸カリウムウィスカーは、それぞれa=4である4チタン酸カリウムウィスカーを原料にして製造されるものであり、例えば、強化性、補強性、耐摩擦性、断熱性、耐熱性、絶縁性等の諸特性に優れている。これら2種のチタン酸カリウムウィスカーは高い安全性を有し、更に8チタン酸カリウムウィスカーは

より高い安全性が確認されている。また、チタン酸カリウムウィスカーからカリウム分を溶出させて得られる二酸化チタンウィスカーも、6チタン酸カリウムウィスカーや8チタン酸カリウムウィスカーと同様の好ましい諸特性を有している。これらのウィスカーの用途としては、例えば、合成樹脂や塗料等の補強材、エンジン用オイルフィルターの材料等を挙げることができる。より具体的には、チタン酸カリウムウィスカーや二酸化チタンウィスカーを含む合成樹脂は、例えば、乗用車用のブレーキパッド、OA機器のキーボード部品、時計用の歯車等に成形されて広く利用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の6チタン酸カリウムウィスカー、8チタン酸カリウムウィスカー及び二酸化チタンウィスカーは平均繊維長10～20  $\mu$ mであるため、これらを含む合成樹脂を用いて、フィルム、繊維、糸、フィラメント、IC被膜等の微細成形品又は薄肉成形品を製造すると、該成形品の表面に凹凸を生じさせたり、或いはウィスカーが該成形品の表面に露出したりするので好ましくない。一方、二酸化チタン、酸化カリウム等の主原料及びハロゲン化カリウム等のフラックスを混合焼成するとチタン酸カリウムウィスカーが得られることは、多数の文献により公知である（例えば、特公昭42-27264号公報、特開昭61-21000号公報、特開平4-202099号公報等）。また、ハロゲン化カリウムをフラックスとする前記のチタン酸カリウムウィスカーの製造法において、焼成温度を600～850℃程度にすると繊維径0.01～0.1  $\mu$ m程度、平均繊維長1～2  $\mu$ m程度の微小サイズのウィスカーが得られることも、特公昭42-27264号公報に記載されている。しかしながら、この方法により得られる微細ウィスカーは、4チタン酸カリウムと2チタン酸カリウム及び／又は6チタン酸カリウムとが混在したものであり、8チタン酸カリウムの原料としては不適當である。

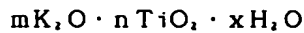
【0004】特開平4-136220号公報、特開平8-209455号公報には、チタン酸カリウムウィスカーを製造するに際し、アルミナ、シリカ、酸化第二鉄等の金属酸化物を含む二酸化チタンを用いることが開示されている。しかしながら、これらの公報に記載の方法は焼成温度が1000℃以上と高く、しかも得られるウィスカーは平均繊維長10  $\mu$ m以上のものである。更に、特開昭61-210000号公報によれば、アルミナ、二酸化珪素、水酸化マグネシウム等の金属化合物を含有する二酸化チタンと酸化カリウムを加熱溶融するに際し、その系内にハロゲン化アルカリ金属を存在させるチタン酸カリウムウィスカーの製造法が開示されている。しかしながら、この方法において金属化合物を含有する二酸化チタンを用いるのは、製造コストを下げるためである。しかも、この方法においても加熱溶融温度は11

50~1200℃であり、得られるウィスカーは60μm~2mm程度と長繊維である。

【0005】即ち、従来から、二酸化チタンと酸化カリウムを焼成してチタン酸カリウムウィスカーを製造する際に、ハロゲン化アルカリ金属及び金属酸化物を存在させることは知られている。また、焼成温度を下げることで、平均繊維長の短いウィスカーが得られることも公知である。しかしながら、平均繊維長が5μm以下であり、且つその組成が単一相からなる微細ウィスカーは、従来の方法では製造することができなかった。本発明の課題は平均繊維長や平均繊維径が小さいだけでなく、その組成が単一相からなり、しかも繊維長及び繊維径のパラッキが殆どない、ほぼ均一な微細ウィスカーを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は一般式



【式中、mは0又は1を示し、nは1、4、6又は8を示す。xは0又は1~10の整数を示す。但し、mが0の時nは1を示し、mが1の時nは4、6又は8を示す。】で表される、単一組成からなり、平均繊維長5μm以下、平均繊維径0.3μm以下且つアスペクト比10以上である微細ウィスカー、及びその製造法に係る。

【0007】本発明者は、二酸化チタンと酸化カリウムを焼成してチタン酸カリウムウィスカーを製造するに際し、その系にハロゲン化アルカリ金属及び金属酸化物を存在させ、且つ焼成温度を従来の焼成温度(1100℃前後)より低い特定の温度域に設定することにより、単に平均繊維長や平均繊維径が小さいだけでなく、その組成が単一相からなる微細ウィスカーが得られることを見出し本発明を完成した。本発明によれば、平均繊維長5μm以下、平均繊維径0.3μm以下且つアスペクト比が10以上である、4チタン酸カリウムウィスカー、6チタン酸カリウムウィスカー、8チタン酸カリウムウィスカー及び二酸化チタンウィスカーが提供される。

【0008】本発明の微細ウィスカーは、フィルム、繊維、糸、フィラメント、IC被膜等の微細成形品又は薄肉成形品に添加しても、成形品の表面に凹凸を生じさせたり、或いは該成形品の表面に露出することがなく、好ましい諸特性を発揮し得る。本発明の製造法によれば、繊維長及び繊維径のパラッキが殆どない、ほぼ均一な微細ウィスカーが提供される。また、従来の平均繊維長10~20μmの6、8チタン酸カリウムウィスカーを収率よく製造するには、少なくとも1050℃以上に焼成する必要があったが、本発明の方法によれば、それよりも100~200℃程度低い温度で製造し得る。また焼成時間も従来の半分以下で可能という工業的に好ましい利点がある。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の微細ウィスカーは、一般

式



【式中m、n及びxは上記に同じ。】で表される単一組成を有し、平均繊維長5μm以下、好ましくは1~5μm、平均繊維径0.3μm以下、好ましくは0.1~0.2μm且つアスペクト比10以上であるウィスカーである。ここで単一組成とは、例えば4チタン酸カリウムウィスカーであれば実質的に全て4チタン酸カリウムウィスカーからなるという意味である。

【0010】上記一般式(1)で表される本発明の微細ウィスカーの中、m=1且つn=4である微細4チタン酸カリウムウィスカーは、例えば、加熱により二酸化チタンを生成するチタン化合物、加熱により酸化カリウムを生成するカリウム化合物、ハロゲン化カリウム、並びに金属酸化物及び加熱により金属酸化物を生成する金属含有化合物〔但し、前記金属はMg、Al、Si、Fe、Ni及びMnから選ばれる少なくとも1種である。〕から選ばれる少なくとも1種を混合し、870~970℃で焼成することにより製造できる。焼成温度が870℃を下回ると、本発明微細ウィスカーと同程度の平均繊維長を有するウィスカーが得られるが、該ウィスカーの組成が単一相にならないという欠点がある。一方、焼成温度が970℃を越えると、従来のものと同様の平均繊維長が10μm以上のウィスカーが得られるので、好ましくない。

【0011】ここで、加熱により二酸化チタンを生成するチタン化合物(以下特に断らない限り単に「チタン化合物」という)としては特に制限されないが、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン、単斜晶系二酸化チタン等の二酸化チタンそのもの、含水酸化チタン、ルチル鉱、水酸化チタン、塩化チタン等を挙げることができる。これらの中でも、アナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン等を好ましく使用できる。チタン化合物は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。加熱により酸化カリウムを生成するカリウム化合物(以下特に断らない限り単に「カリウム化合物」という)としても特に制限されず、酸化カリウムそのもの、水酸化カリウム、炭酸カリウム、硝酸カリウム等を挙げることができる。これらの中でも、炭酸カリウム等を好ましく使用できる。カリウム化合物は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。チタン化合物とカリウム化合物との混合割合は特に制限されず広い範囲から適宜選択できるが、加熱により生成するTiO<sub>2</sub>と加熱により生成するK<sub>2</sub>Oとのモル比(TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O)が、通常1~10程度、好ましくは2~6程度になるように両者を混合すればよい。

【0012】ハロゲン化カリウムとしては公知のものを使用でき、例えば、塩化カリウム、フッ化カリウム、臭化カリウム、沃化カリウム等を挙げることができる。ハロゲン化カリウムは1種を単独で使用でき又は2種以上

を併用できる。ハロゲン化カリウムの使用量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、通常二酸化チタン100重量部に対して5~80重量部程度、好ましくは10~50重量部程度とすればよい。

【0013】金属酸化物としては、Mg、Al、Si、Fe、Ni及びMnの酸化物がいずれも使用でき、例えば、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MnO、MnO<sub>2</sub>等を挙げることができる。また、加熱により金属酸化物を生成する金属含有化合物〔但し、前記金属はMg、Al、Si、Fe、Ni及びMnから選ばれる少なくとも1種である。〕としては公知のものを使用でき、例えばMg(OH)<sub>2</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Si(OH)<sub>4</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>2</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub>、Mn(OH)<sub>2</sub>等の水酸化物、MgCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>等の塩化物、MgSO<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、FeSO<sub>4</sub>等の硫酸塩、NaAlO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>等を挙げることができる。これらの中でも、Mg、Al、Si及びNiから選ばれる少なくとも1種を含む金属酸化物及び金属含有化合物が好ましく、Mgの酸化物及びMg含有化合物、例えば、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、MgSO<sub>4</sub>が特に好ましい。金属酸化物及び加熱により金属酸化物を生成する金属含有化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。金属酸化物及び加熱により金属酸化物を生成する金属含有化合物の使用量は、特に制限されず金属種に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常二酸化チタン100重量部に対して0.01~40重量部程度とすればよい。尚、40重量部を越える量を添加してもその効果はほぼ変わらないので、不経済である。

【0014】より具体的には、例えば、Mgを含有する化合物においては、MgO換算で、二酸化チタン100重量部に対して0.01~5重量部程度、好ましくは0.05~2重量部程度、Alを含有する化合物においては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で、二酸化チタン100重量部に対して0.05~40重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度、Siを含有する化合物においては、SiO<sub>2</sub>換算で、二酸化チタン100重量部に対して0.05~40重量部程度、好ましくは0.1~5重量部程度とすればよい。

【0015】本発明において、上記4種の成分の粒子径は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、粒子径の小さいものを用いた方がより微細なウィスカーを得ることができる。上記4種の成分を混合（好ましくは湿式混合）した後、好ましくはこの混合物を所望の形状に加圧成形し、焼成することにより、微細4チタン酸カリウムウィスカーの集合体を得ることができる。この集合体を公知の方法に従って、例えば水中又は温水中にて解繊し、濾取し、乾燥することにより、微細4チタン酸カリウムウィスカーを得ることができる。加圧成形は、50~1000 kgf/cm<sup>2</sup>程度の広い範囲の圧力下に行う

ことができるが、より微細なウィスカーを得るという観点からは、高圧力下に行うのが好ましい。焼成は、870~970℃、好ましくは900~950℃の温度下に行なわれ、1~10時間程度行えばよい。

【0016】上記一般式(1)において、m=1且つn=6である微細6チタン酸カリウムウィスカー、m=1且つn=8である微細8チタン酸カリウムウィスカー及びm=0且つn=1である微細二酸化チタンウィスカーは、例えば、上記で得られる微細4チタン酸カリウムウィスカー又はその集合体に公知の方法に従って脱カリウム処理を施し、適当な温度で焼成することにより製造できる。例えば、微細4チタン酸カリウムウィスカーを水若しくは温水に加えるか又は集合体を水若しくは温水に浸して、微細4チタン酸カリウムウィスカーの水性スラリーを得、脱カリウム処理を行えばよい。脱カリウム処理は公知の方法に従って行うことができ、例えば、酸を添加してpH調整を行えばよい。酸としては公知のものを使用でき、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類、シュウ酸、酢酸等の有機酸類等を挙げることができる。これらの中でも、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸類を好ましく使用できる。酸は1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。微細8チタン酸カリウムウィスカーを得るには、pHを6~8程度に調整した後、ウィスカーを濾取及び乾燥し、約500~700℃で焼成すればよい。微細6チタン酸カリウムウィスカーを得るには、pHを8~10程度に調整した後、ウィスカーを濾取及び乾燥し、約700~1100℃で焼成すればよい。微細二酸化チタンウィスカーを得るには、pHを7以下に調整した後、ウィスカーを濾取及び乾燥し、焼成すればよい。500~600℃程度で焼成すると微細単斜晶二酸化チタンウィスカーが、約700℃で焼成すると微細アナターゼ型二酸化チタンウィスカーが、約1100℃で焼成すると微細ルチル型二酸化チタンウィスカーがそれぞれ得られる。

【0017】このようにして得られる本発明の微細ウィスカーは、その表面に所望の金属酸化物を被覆することもできる。これにより、該微細ウィスカーの比表面積が増大する。金属化合物の被覆は、例えば、該微細ウィスカーを水に分散させて水性スラリーを得、必要に応じてアルカリを加えて該水性スラリーのpHをアルカリ域、好ましくは強アルカリ域(pH10以上)に調整し、これに水溶性金属塩又はその水溶液を加えて混合し、更にpHを中性付近(通常6~8程度、好ましくは7程度)に調整し、固形物を分取し、50~200℃程度で1~10時間程度乾燥し、次いで500~700℃程度で10分~2時間程度焼成することにより行なわれる。水溶性金属塩としては特に制限はなく、公知のものを使用できるが、水酸化物を形成し得るものが好ましい。該水溶性金属塩は、水溶性金属のハロゲン化物、酸化物、硝酸塩、硫化物、硫酸塩、水酸化物等であり、より具体的に

は、例えば、 $AlCl_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $ZrCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $SrCl_2$ 、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $MoCl_3$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $BaCl_2$ 等の塩化物、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $CoSO_4$ 、 $CuSO_4$ 、 $FeSO_4$ 等の硫酸塩、 $Na_2SiO_3$ 、 $K_2SiO_3$ 等の珪酸塩、 $ZrCl_2O$ 、 $NaAlO_2$ 等を挙げることができる。pH調整に使用するアルカリとしては公知のものを使用でき、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア等を挙げることができる。pH調整に使用する酸としては、既に例示のものと同様のものを使用できる。

【0018】本発明の微細ウィスカーは、必要に応じて、マトリックスへの分散性をより一層向上させるために、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、シリコン系カップリング剤等の公知の表面処理剤により更に表面処理を施してもよい。

【0019】本発明の微細ウィスカーは、水又は適当な有機系バインダーを添加し、通常30μm〜3mm程度の適当な大きさの顆粒としてもよい。本発明の微細ウィスカーは、用途に応じ、その効果を損なわない範囲で、平均繊維長が10μm以上のチタン酸カリウムウィスカーや二酸化チタンウィスカー、それ以外の公知のウィスカー、ガラス繊維、炭素繊維、岩綿繊維等の無機繊維、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ等の粉末状無機材料等と併用することもできる。

【0020】本発明の微細ウィスカーは、従来からウィスカーが使用されてきた実質的に全ての分野において用いることができるが、特に、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹\*

\* 脂に添加混合して各種形状の成形品とするのが好ましい。該成形品の中でも、IC被膜、フィルム、繊維、糸、フィラメント等の薄肉成形品又は微細成形品に用いるのが好ましい。また、金属や紙等に添加することもできる。更に、本発明の微細ウィスカーは、各種触媒の担体としても使用できる。

【0021】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

#### 10 実施例1〜5

ルチル型二酸化チタン5.0g、炭酸カリウム2.5g、表1に示す配合量の塩化カリウム及び金属酸化物を混合した。この混合物を表1に示す成形圧で筒状に成形し、これを焼成炉に入れ、50℃から3時間かけて950℃まで昇温し、該焼成温度を1時間保持した後、1時間を経て600℃まで冷却し、次いで生成した焼結体を焼結炉から取り出して室温まで冷却した。この焼結体を温水中に投入して解きほぐし、濾取、乾燥して、チタン酸カリウム繊維を製造した。

#### 20 【0022】比較例1

特公昭42-27264号公報に記載の方法に従い、ルチル型二酸化チタン5.0g、炭酸カリウム2.5g及び表1に示す配合量の塩化カリウムを混合し、以下実施例1と同様に操作し、チタン酸カリウム繊維を製造した。実施例1〜5及び比較例1で得られたチタン酸カリウム繊維を走査型電子顕微鏡（倍率：10000倍）で観察して平均繊維長と平均繊維径を求めた。結果を表1に示す。

【0023】

#### 30 【表1】

		KCl (g)	成形圧 (kgf/cm <sup>2</sup> )	金属酸化物 (mg)	平均纖維径×平均纖維長 (μm)
実 施 例	1	1.0	100	MgO (2.5)	0.13×3
	2	2.5	600	MgO (5.0)	0.13×2
	3	1.0	100	SiO <sub>2</sub> (5.0)	0.14×5
	4	1.0	100	NiO (2.5)	0.14×5
	5	2.5	600	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5.0)	0.13×3
比較例 1		1.0	100	—	0.35×10

【0024】実施例1〜5及び比較例1で得られたチタン酸カリウム繊維をX線回折により分析したところ、実施例1〜5のチタン酸カリウム繊維は4チタン酸カリウムの単一相からなっていたのに対し、比較例1のチタン酸カリウム繊維は4チタン酸カリウムと2チタン酸カリウムと6チタン酸カリウムとの混合相からなっていた。尚、比較例1のウィスカーの平均繊維長が、特公昭42-27264号公報の開示よりも長い（10μm）の

は、焼成温度が該公報のそれよりも約100℃高いためであると考えられる。

#### 【0025】実施例6

ルチル型二酸化チタン5.0g、炭酸カリウム2.5g、塩化カリウム1.0g及びMgO 5.0mgを混合した。この混合物に100mlの水を加えて更に混合した後、エバポレーターで3時間減圧濃縮し、100kgf/cm<sup>2</sup>の成形圧で筒状に成形した。以下実施例1と同様に操作し、平均

繊維径 $0.07\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $1\mu\text{m}$ の微細ウィスカーを製造した。この微細ウィスカーは、X線回折の結果、4チタン酸カリウムの単一相から構成されていることが確認された。

#### 実施例7

実施例1の微細ウィスカーを水中に分散させ、スラリー化した。これに硫酸を添加してpH7に調整し、得られた結晶を約 $600^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成し、8チタン酸カリウムウィスカーを製造した。得られたウィスカーの平均繊維径は $0.13\mu\text{m}$ 、平均繊維長は $3\mu\text{m}$ であった。

#### 【0026】実施例8

実施例1の微細ウィスカーを水中に分散させ、スラリー化した。これに硫酸を添加してpH9に調整し、得られた結晶を約 $900^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成し6チタン酸カリウムウィスカーを製造した。得られたウィスカーの平均繊維径は $0.13\mu\text{m}$ 、平均繊維長は $3\mu\text{m}$ であった。

#### 実施例9

実施例1の微細ウィスカーを、1N-硫酸溶液 $100\text{ml}$ に対して5gの割合で投入し、約3時間攪拌しながらカリウムの抽出を行った後水洗し、チタニア水和物を得た。得られたチタニア水和物を $550^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成し単斜晶チタニアウィスカーを製造した。得られたウィスカーの平均繊維径は $0.13\mu\text{m}$ 、平均繊維長は $3\mu\text{m}$ であった。

#### 【0027】実施例10

10

\* 実施例9で得られたチタニア水和物を $700^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成しアナターゼ型チタニアウィスカーを製造した。得られたウィスカーの平均繊維径は $0.13\mu\text{m}$ 、平均繊維長は $3\mu\text{m}$ であった。

#### 実施例11

実施例9で得られたチタニア水和物を $1100^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成しルチル型チタニアウィスカーを製造した。得られたウィスカーの平均繊維径は $0.13\mu\text{m}$ 、平均繊維長は $3\mu\text{m}$ であった。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明によれば、平均繊維長や平均繊維径が小さいだけでなく、その組成が単一相からなり、しかも繊維長及び繊維径のバラツキが殆どない、ほぼ均一な微細ウィスカーを得ることができる。また、従来の平均繊維長 $10\sim 20\mu\text{m}$ の6、8チタン酸カリウムウィスカーを収率よく製造するには、少なくとも $1050^{\circ}\text{C}$ 以上に焼成する必要があったが、本発明の方法によれば、それよりも $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度低い温度で製造し得る。また焼成時間も従来の半分以下で可能という工業的に好ましい利点がある。本発明の微細ウィスカーは、フィルム、繊維、糸、フィラメント、IC被膜等の微細成形品又は薄肉成形品に添加しても、成形品の表面に凹凸を生じさせたり、或いは該成形品の表面に露出することがなく、好ましい諸特性を発揮し得る。

\*

フロントページの続き

(72)発明者 糸井 伸樹

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島工場内